

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073270 A1

(51) 国際特許分類: C08G 59/42, B29C 41/18, B60R 13/02 // B29K 21:00, B29L 31:58

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000824

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 24 日 (24.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-023898 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口明男 (TANIGUCHI, Akio) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-2-2 3-C 4 0 2 Osaka (JP). 千葉健 (CHIBA, Takeshi) [JP/JP]; 〒6510073 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通 4-3-8-4 1 O Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2-4 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物および成形品

(57) Abstract: Disclosed is an acrylic block copolymer composition having improved melt fluidity at molding and excellent heat resistance while maintaining weather resistance, chemical resistance, adhesiveness, flexibility and wear resistance as characteristics of an acrylic block copolymer. Specifically disclosed is a thermoplastic elastomer composition comprising an acrylic block copolymer (A) which is composed of a methacrylic polymer block (a) and an acrylic polymer block (b) wherein at least one of the methacrylic polymer block (a) and acrylic polymer block (b) has a functional group (X) and a compound (B) having at least 1.1 or more functional groups (Y) in one molecule.

(57) 要約: アクリル系ブロック共重合体の特徴である耐候性、耐薬品性、接着性、柔軟性及び耐磨耗性を維持した上で、成形時の熔融流動性を改善し、かつ耐熱性に優れたアクリル系ブロック共重合体組成物を得ること。メタアクリル系重合体ブロック (a) およびアクリル系重合体ブロック (b) からなり、(メタ)アクリル系重合体ブロック (a) およびアクリル系重合体ブロック (b) のうち少なくとも一方の重合体ブロックに官能基 (X) を有するアクリル系ブロック共重合体 (A) と、1 分子中に少なくとも 1.1 個以上の官能基 (Y) を含有する化合物 (B) とからなる熱可塑性エラストマー組成物により達成される。

WO 2005/073270 A1

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物および成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、成形性、耐熱性、耐候性、耐薬品性、接着性、柔軟性、耐磨耗性に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関する。また、パウダースラッシュ成形用の組成物および、その組成物を用いたパウダースラッシュ成形品に関する。

背景技術

- [0002] メタアクリル酸メチルなどをハードセグメント、アクリル酸ブチルなどをソフトセグメントに有するアクリル系ブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーとしての特性を有することが知られている。たとえば、イニフーター法で製造したメタアクリルブロックとアクリルブロックを有するアクリル系ブロック共重合体の機械特性が開示されている(特許文献1)。
- [0003] アクリル系ブロック共重合体は、耐候性、耐熱性、耐久性、耐油性、耐磨耗性に優れるという特徴を有している。また、ブロック体を構成する成分を適宜選択することで、スチレン系ブロック体などの他の熱可塑性エラストマーに比べて極めて柔軟なエラストマーを与えることが可能である。
- [0004] このようなアクリル系ブロック共重合体の特性を活かした用途として、種々の表皮材、内装材、その他触感を生かして直接人手に触れる部材の材料としての展開が期待されている。
- [0005] これら表皮材などに必要な物性として、機械特性、耐擦り傷性、耐熱性、歪回復性などに加えて、接触可能性のある薬剤に対する耐性、さらに表皮と基材とを直接接合させる場合には表皮と基材との接着性、表皮と基材との間に緩衝材を設ける場合には表皮と緩衝材との接着性が挙げられる。この表皮材の成形方法として、軟質の粉末材料を用いた、粉末成形法であるパウダースラッシュ成形法がインストルメントパネル、コンソールボックス、ドアートリム等の自動車内装品の表皮に広く採用されている。これはソフトな感触であり、皮シボやステッチを設けることができ、また設計自由度が大きいことや意匠性が良好なこと等による。この成形方法は、他の成形方法である射

出成形や圧縮成形と異なり、賦形圧力をかけないので、成形時に粉末材料を複雑な形状の金型に均一付着させる必要から粉体流動性に優れることが条件であると同時に、金型に付着した粉体が溶融して無加圧下でも流動して皮膜を形成する必要から、溶融粘度が低いことも条件になっている。このような材料として、従来、ポリ塩化ビニルシートが使用表面硬度や柔軟性に優れるため幅広く使用されているが、ポリ塩化ビニル樹脂は、分子中に塩素を多量に含むため、環境に対する負荷が大きいことが懸念され有効な代替材料が求められている(特許文献2)。そのため、近年、ポリ塩化ビニル樹脂の代替として、熱可塑性エラストマーのシート成形物の開発がなされて来た(特許文献3、特許文献4、特許文献5)。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂や、スチレン系エラストマーを用いたシートでは耐摩耗性や柔軟性や耐油性が不足している。また、熱可塑性ポリウレタンを用いたシートでは、成形性が悪く、コスト面でも問題があった。

特許文献1:特許第2553134号公報

特許文献2:特開平5-279485号公報

特許文献3:特開平7-82433号公報

特許文献4:特開平10-30036号公報

特許文献5:特開平2000-103957号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、アクリル系ブロック共重合体の特徴である耐候性、耐薬品性、接着性、柔軟性及び耐摩耗性を維持した上で、成形時の溶融流動性を改善し、かつ耐熱性に優れたアクリル系ブロック共重合体組成物を得ることである。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決するために誠意検討を重ねた結果、本発明者らは、アクリル系ブロック共重合体を成形時に高分子量化または架橋することにより上記課題を効果的に解決できることを見出し、本発明を解決するに至った。
- [0008] すなわち本発明は、メタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b)からなり、メタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b)

のうち少なくとも一方の重合体ブロックに官能基(X)を有するアクリル系ブロック共重合体(A)と、1分子中に少なくとも1. 1個以上の官能基(Y)を含有する化合物(B)とからなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0009] 好ましい実施態様としては、官能基(X)が酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0010] 好ましい実施態様としては、官能基(Y)が、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、酸無水物基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0011] 好ましい実施態様としては、官能基(X)が酸無水物基および／またはカルボキシル基であり、官能基(Y)がエポキシ基であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0012] 好ましい実施態様としては、化合物(B)の沸点が200℃以上であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0013] 好ましい実施態様としては、化合物(B)の重量平均分子量が50, 000以下の重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0014] 好ましい実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)が、メタアクリル系重合体を主成分とするメタアクリル系重合体ブロック(a) 10〜60重量%と、アクリル系重合体を主成分とするアクリル系重合体ブロック(b) 90〜40重量%からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0015] 好ましい実施態様としては、アクリル系重合体ブロック(b)が、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸エチルおよび、アクリル酸-2-メトキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体50〜100重量%と、これらと共重合可能な他のアクリル酸エステルおよび／又は他のビニル系単量体50〜0重量%からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

[0016] 好ましい実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が30, 000〜200, 000であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

- [0017] 好ましい実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.8以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。
- [0018] 好ましい実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)が、原子移動ラジカル重合により製造されたブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。
- [0019] 好ましい実施態様としては、メタアクリル系重合体ブロック(a)のガラス転移温度が25〜130℃であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。
- [0020] 好ましい実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)100重量部に対して、さらに充填剤を5〜200重量部添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。
- [0021] 好ましい実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)100重量部に対して、さらに滑剤を0.1〜20重量部添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。
- [0022] また本発明は、上記の組成物を含有することを特徴とするパウダースラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物に関する。
- [0023] また本発明は、上記の組成物をパウダースラッシュ成形して成ることを特徴とする成形品に関する。
- [0024] また本発明は、上記の組成物をパウダースラッシュ成形して成ることを特徴とする自動車内装用表皮に関する。

発明の効果

- [0025] 本発明を用いることにより、アクリル系ブロック共重合体の特徴である耐候性、耐薬品性、接着性、柔軟性及び耐磨耗性を維持した上で、成形性と、耐熱性に優れたアクリル系ブロック共重合体組成物を得ることが可能になる。また、本発明の組成物は、パウダースラッシュ成型に好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0026] 以下、本発明につき、さらに詳細に説明する。

[0027] 本発明は、メタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b)からなり、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b)のうち少なくとも一方の重合体ブロックに官能基(X)を有するアクリル系ブロック共重合体(A)と、1分子中に少なくとも1.1個以上の官能基(Y)を含有する化合物(B)とからなることを特徴とする。官能基(Y)は、官能基(X)と反応性を有する官能基であり、通常成形時に反応し、アクリル系ブロック共重合体(A)を高分子量化、もしくは架橋させる。

[0028] <アクリル系ブロック共重合体(A)>

本発明のアクリル系ブロック共重合体(A)の構造は、線状ブロック共重合体または分岐状(星状)ブロック共重合体であり、これらの混合物であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、必要とされるアクリル系ブロック共重合体(A)の物性に依拠して使いわければ良いが、コスト面や重合容易性の点で、線状ブロック共重合体が好ましい。

前記線状ブロック共重合体は、いずれの構造のものであってもかまわない。線状ブロック共重合体の物性、または組成物の物性の点から、メタアクリル系重合体ブロック(a)をa、アクリル系重合体ブロック(b)をbと表現したとき、 $(a-b)_n$ 型、 $b-(a-b)_n$ 型および $(a-b)_n-a$ 型(nは1以上の整数、たとえば1〜3の整数)からなる群より選択される少なくとも1種のアクリル系ブロック共重合体からなることが好ましい。特に限定されないが、これらの中でも、加工時の取り扱い容易性や、組成物の物性の点からa-b型のジブロック共重合体、a-b-a型のトリブロック共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。

[0029] 官能基(X)は、メタアクリル系重合体ブロック(a)、アクリル系重合体ブロック(b)の少なくとも一方の重合体ブロックあたりに、少なくとも1つ導入されていることが特徴であり、その数が2つ以上である場合には、その単量体が重合されている様式はランダム共重合またはブロック共重合であることができる。a-b-a型のトリブロック共重合体を例にとつて表わすと、 $(a/z)-b-a$ 型、 $(a/z)-b-(a/z)$ 型、 $z-a-b-a$ 型、 $z-a-b-a-z$ 型、 $a-(b/z)-a$ 型、 $a-b-z-a$ 型、 $a-z-b-z-a$ 型、 $(a/z)-(b/z)-(a/z)$ 型、 $z-a-z-b-z-a-z$ 型などのいずれであってもよい。ここでzとは、反応性の官能

基(X)を含む単量体または重合体ブロックを表し、 (a/z) とは、メタアクリル系重合体ブロック(a)に官能基(X)を含む単量体が共重合されていることを表し、 (b/z) とは、アクリル系重合体ブロック(b)に官能基(X)を含む単量体が共重合されていることを表す。

- [0030] また、メタアクリル系重合体ブロック(a)あるいはアクリル系重合体ブロック(b)中で z の含有される部位と含有される様式は自由に設定してよく、目的に応じて使い分けることができる。
- [0031] アクリル系ブロック共重合体(A)の数平均分子量は、とくに限定されず、メタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)にそれぞれ必要とされる分子量から決めればよい。分子量が小さい場合には、エラストマーとして十分な機械特性を発現出来ない場合があり、逆に分子量が必要以上に大きいと、加工特性が低下する場合がある。パウダースラッシュ成形の場合は特に無加圧下でも流動する必要があることから分子量が大きいと、熔融粘度が高くなり成形性が悪くなる傾向にある。
- [0032] 上記観点から、好ましいアクリル系ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量は、30,000〜200,000が好ましく、より好ましくは35,000〜150,000、さらに好ましくは40,000〜100,000である。
- [0033] アクリル系ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)も、とくに限定はないが、1.8以下であることが好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。 M_w/M_n が1.8をこえるとアクリル系ブロック共重合体の均一性が悪化する場合がある。
- [0034] アクリル系ブロック共重合体(A)を構成するメタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)の組成比は、ブロック(a)が5〜90重量%、ブロック(b)が95〜10重量%である。成型時の形状の保持およびエラストマーとしての弾性の観点から、組成比の好ましい範囲は、(a)が10〜60重量%、(b)が90〜40重量%であり、さらに好ましくは、(a)が15〜50重量%、(b)が85〜50重量%である。(a)の割合が5重量%より少ないと成形時に形状が保持されにくい傾向があり、(b)の割合が10重量%より少ないとエラストマーとしての弾性および成形時の熔融性が低下する傾向がある。

[0035] エラストマー組成物の硬度の観点からは、(a)の割合が少ないと硬度が低くなり、また、(b)の割合が少ないと硬度が高くなる傾向があるため、エラストマー組成物の必要とされる硬度に応じて設定することができる。また加工の観点からは、(a)の割合が少ないと粘度が低く、また、(b)の割合が少ないと粘度が高くなる傾向があるので、必要とする加工特性に応じて設定することができる。

[0036] アクリル系ブロック共重合体(A)を構成するメタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)のガラス転移温度の関係は、メタアクリル系重合体ブロック(a)のガラス転移温度を Tg_a 、アクリル系重合体ブロック(b)のガラス転移温度を Tg_b として、下式の関係を満たすことが好ましい。

$$Tg_a > Tg_b$$

前記重合体(メタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b))のガラス転移温度(Tg)の設定は、下記のFox式に従い、各重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。

$$\frac{1}{Tg} = \left(\frac{W_1}{Tg_1} \right) + \left(\frac{W_2}{Tg_2} \right) + \cdots + \left(\frac{W_m}{Tg_m} \right)$$

$$W_1 + W_2 + \cdots + W_m = 1$$

式中、 Tg は重合体部分のガラス転移温度を表わし、 Tg_1, Tg_2, \cdots, Tg_m は各重合単量体のガラス転移温度を表わす。また、 W_1, W_2, \cdots, W_m は各重合単量体の重量比率を表わす。

[0037] 前記Fox式における各重合単量体のガラス転移温度は、たとえば、Polymer Handbook Third Edition(Wiley-Interscience 1989)記載の値を用いればよい。

[0038] なお、前記ガラス転移温度は、DSC(示差走査熱量測定)または動的粘弾性の $\tan \delta$ ピークにより測定することができるが、メタアクリル系重合体ブロック(a)とアクリル系重合体ブロック(b)の極性が近すぎたり、ブロックの単量体の連鎖数が少なすぎると、それら測定値と、前記Fox式による計算式とがずれる場合がある。

[0039] <反応性の官能基(X)>

本発明において、官能基(X)は特に限定されず、化合物(B)との反応点として作用すればよく、アクリル系ブロック共重合体(A)が高分子量化または架橋されるための

反応点または架橋点として作用することが好ましく、反応によって生成する結合の安定性、反応し易さ、アクリル系ブロック共重合体(A)への導入の容易さ、コストなどの点から、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。なかでも、酸無水物基、カルボキシル基から選ばれる少なくとも一種であることが、アクリル系ブロック共重合体(A)への導入の容易さ、コストの点でより好ましい。

[0040] これらの官能基(X)は、官能基を適当な保護基で保護した形、または、官能基(X)の前駆体となる形でアクリル系ブロック共重合体(A)に導入し、そののちに公知の化学反応で官能基(X)を生成させることもできる。

[0041] これらの官能基(X)は2種以上併用することもできるが、2種以上を併用する場合には、お互いに反応しない官能基を選ぶことが好ましい。

[0042] 官能基(X)は、メタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b)のどちらか一方のブロックのみに含有していてもよいし、両方のブロックに含有していてもよく、アクリル系ブロック共重合体(A)の反応点や、アクリル系ブロック共重合体(A)を構成するブロック(メタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b))の凝集力やガラス転移温度、さらには必要とされるアクリル系ブロック共重合体(A)の物性など、目的に応じ官能基(X)の導入条件が好適になるよう使いわけることができる。

[0043] たとえば、官能基(X)を反応点として、官能基(X)と反応性を有する官能基(Y)を含有する化合物(B)を用いて、メタアクリル系重合体ブロック(a)やアクリル系重合体ブロック(b)を選択的に反応させたい場合には、官能基(X)を反応させたいブロックに導入すればよい。

[0044] また、アクリル系ブロック共重合体(A)の耐熱性や耐熱分解性向上の点では、官能基(X)をメタアクリル系重合体ブロック(a)に導入すればよく、アクリル系ブロック共重合体(A)に耐油性や、さらなるゴム弾性や圧縮永久歪み特性を付与する観点では官能基(X)をアクリル系重合体ブロック(b)に架橋点として導入すればよい。特に限定されないが、反応点の制御や、耐熱性、ゴム弾性、機械強度、柔軟性などの点では、メタアクリル系重合体ブロック(a)あるいはアクリル系重合体ブロック(b)のどちらか一

方のブロックに有することが好ましい。

[0045] 前記官能基(X)の含有数は、官能基(X)の凝集力、反応性、アクリル系ブロック共重合体(A)の構造および組成、アクリル系ブロック共重合体(A)を構成するブロックの数、ガラス転移温度、ならびに、官能基(X)の含有される部位および様式によって変化する。そのため、必要に応じて設定すればよく、好ましくはアクリル系ブロック共重合体(A)1分子あたり1.0個以上であり、より好ましくは2.0個以上である。1.0個より少なくなるとアクリル系ブロック共重合体(A)の2分子間反応による高分子量化反応や架橋による耐熱性向上が不十分になる傾向がある。

[0046] 官能基(X)を、メタアクリル系重合体ブロック(a)に導入する場合、アクリル系ブロック共重合体(A)の成形性が低下しない範囲で導入することが好ましい。パウダースラッシュ成形の場合は特に無加圧下でも流動する必要があることから、官能基(X)導入によりメタアクリル系重合体ブロック(a)の凝集力やガラス転移温度 T_{g_a} が向上すると、熔融粘度が高くなり成形性が悪くなる傾向にある。具体的には官能基(X)を導入後のメタアクリル系重合体ブロック(a)のガラス転移温度 T_{g_a} が130℃以下、より好ましくは110℃以下、さらに好ましくは100℃以下になるような範囲で導入することが好ましい。

[0047] 官能基(X)を、アクリル系重合体ブロック(b)に導入する場合、アクリル系ブロック共重合体(A)の柔軟性、ゴム弾性、低温特性が悪化しない範囲で導入することが好ましい。官能基(X)導入によりアクリル系重合体ブロック(b)の凝集力やガラス転移温度 T_{g_b} が向上すると、柔軟性、ゴム弾性、低温特性が悪化する傾向にある。具体的には官能基(X)を導入後のアクリル系重合体ブロック(b)のガラス転移温度 T_{g_b} が25℃以下、より好ましくは0℃以下、さらに好ましくは-20℃以下になるような範囲で導入することが好ましい。

[0048] 以下に、官能基(X)として好ましい、酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基について説明する。

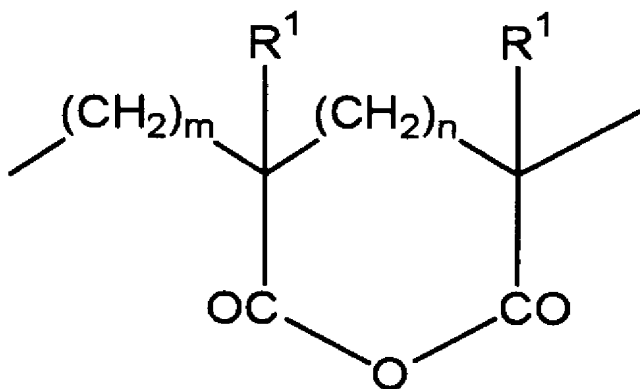
[0049] <酸無水物基>

酸無水物基は水酸基、アミノ基と容易に反応するので、それらの極性基を有する化合物と容易に反応させることができる。また、組成物中に活性プロトンを含む化合物

物含有する場合、酸無水物基は、エポキシ基とも容易に反応する。

[0050] 酸無水物基は、特に限定されないが、アクリル系ブロック共重合体(A)の主鎖中に導入されていても良いし、側鎖に導入されていても良い。酸無水物基はカルボキシル基の無水物基であり、アクリル系ブロック共重合体(A)への導入の容易性から主鎖中へ導入されていることが好ましく、具体的には一般式(1)で表される。一般式(1)：

[0051] [化1]

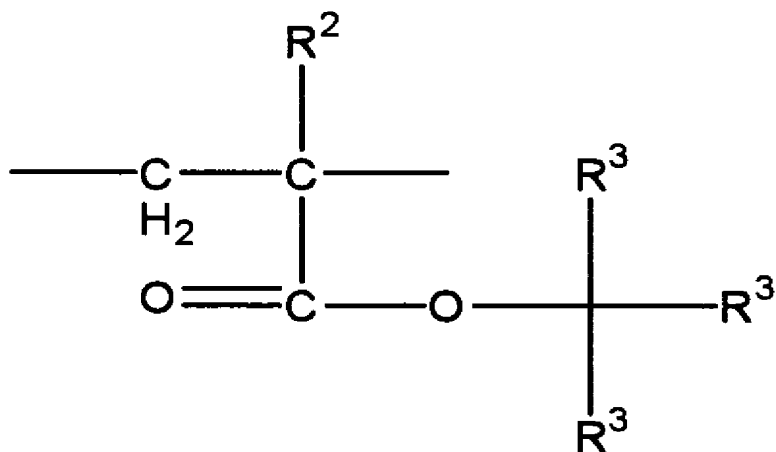


(式中、 R^1 は水素またはメチル基で、互いに同一でも異なってもよい。 n は0～3の整数、 m は0または1の整数)で表される形で含有されることがより好ましい。

一般式(1)中の n は0～3の整数であって、好ましくは0または1であり、より好ましくは1である。 n が4以上の場合は、重合が煩雑になったり、酸無水物基の環化が困難になる傾向にある。

[0052] 酸無水物基の導入方法については、酸無水物基を有する単量体が重合条件下で触媒を被毒することがない場合は、直接重合により導入することが好ましく、酸無水物基を有する単量体が重合時に触媒を失活する場合には、官能基変換により酸無水物基を導入する方法が好ましい。特に限定されないが、酸無水物基の前駆体となる形でアクリル系ブロック共重合体に導入し、そののちに環化させることが導入し易さの点で好ましく、一般式(2)：

[0053] [化2]



(式中、 R^2 は水素またはメチル基を表わす。 R^3 は水素、メチル基またはフェニル基を表わし、3つの R^3 のうち少なくとも2つはメチル基および／またはフェニル基から選ばれ、3つの R^3 は互いに同一でも異なってもよい。)で表わされる単位を少なくとも1つ有するアクリル系ブロック共重合体を、熔融混練して環化導入することがより好ましい。

[0054] アクリル系ブロック共重合体への一般式(2)で表される単位の導入は、一般式(2)に由来するアクリル酸エステル、またはメタアクリル酸エステル単量体を共重合することによって行なうことができる。単量体としては、(メタ)アクリル酸-*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 α 、 α -ジメチルベンジル、(メタ)アクリル酸 α -メチルベンジルなどがあげられるが、これらに限定するものではない。これらのなかでも、入手性や重合容易性、酸無水物基生成容易性などの点から(メタ)アクリル酸-*t*-ブチルが好ましい。

[0055] 前記酸無水物基の形成は、酸無水物基の前駆体を有するアクリル系ブロック共重

合体を高温下で加熱することが好ましく、180〜300℃で加熱することが好ましい。180℃より低いと酸無水物基の生成が不十分となる傾向があり、300℃より高くなると、酸無水物基の前駆体を有するアクリル系ブロック共重合体自体が分解する傾向がある。

[0056] <カルボキシル基>

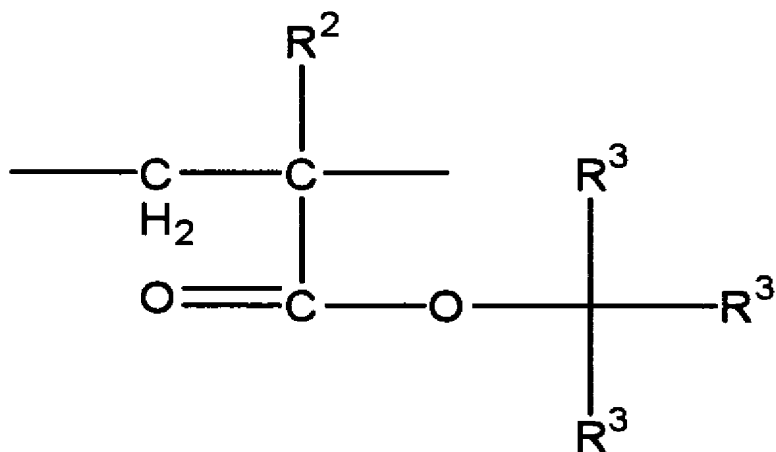
カルボキシル基はエポキシ基、アミノ基と容易に反応するので、それらの極性基を有する化合物と容易に反応する。カルボキシル基は、特に限定されないが、アクリル系ブロック共重合体(A)の主鎖中に導入されていても良いし、側鎖に導入されていても良い。カルボキシル基は、アクリル系ブロック共重合体(A)への導入の容易性から主鎖中へ導入されていることが好ましい。

[0057] カルボキシル基の導入方法については、カルボキシル基を有する単量体が重合条件下で触媒を被毒することがない場合は、直接重合により導入することが好ましく、カルボキシル基を有する単量体が重合時に触媒を失活する場合には、官能基変換によりカルボキシル基を導入する方法が好ましい。

[0058] 官能基変換によりカルボキシル基を導入する方法では、カルボキシル基を適当な保護基で保護した形、または、カルボキシル基の前駆体となる官能基の形でアクリル系ブロック共重合体に導入し、そののちに公知の化学反応で官能基を生成させることができる。この方法により、カルボキシル基を導入することができる。

[0059] カルボキシル基を有するアクリル系ブロック共重合体(A)の合成方法としては、たとえば、メタアクリル酸- α -ブチル、アクリル酸- α -ブチル、メタアクリル酸トリメチルシリル、アクリル酸トリメチルシリルなどのように、カルボキシル基の前駆体となる官能基を有する単量体を含むアクリル系ブロック共重合体を合成し、加水分解もしくは酸分解など公知の化学反応によってカルボキシル基を生成させる方法(特開平10-298248号公報、特開2001-234146号公報)や、一般式(2)：

[0060] [化3]



(式中、 R^2 は水素またはメチル基を表わす。 R^3 は水素、メチル基またはフェニル基を表わし、3つの R^3 のうち少なくとも2つはメチル基および／またはフェニル基から選ばれ、3つの R^3 は互いに同一でも異なってもよい。)で表わされる単位を少なくとも1つ有するアクリル系ブロック共重合体を、熔融混練して導入する方法がある。一般式(2)で示される単位は、高温下でエステルユニットが分解してカルボキシル基を生成し、それに引き続き、環化が起こり前記酸無水物基が生成する経路を一部有する。これを利用して、一般式(2)で示される単位の種類や含有量に応じて、加熱温度や時間を適宜調整することでカルボキシル基を導入することができる。

[0061] また前記酸無水物基を加水分解によりカルボキシル基を導入することもできる。

[0062] <水酸基>

水酸基はエポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基と容易に反応するので、それらの極性基を有する化合物と容易に反応させることができる。特に限定されないが、アルコール性水酸基であることが、アクリル系ブロック共重合体(A)への導入の容易性

、反応性などの点で好ましい。

[0063] 水酸基は、特に限定されないが、アクリル系ブロック共重合体(A)の主鎖中に導入されていても良いし、側鎖に導入されていても良い。

[0064] 水酸基の導入方法については、水酸基を有する単量体を直接重合により導入することが好ましい。具体的な単量体としては、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物などが例示される。

[0065] <エポキシ基>

エポキシ基は、カルボキシ基、水酸基、アミノ基と容易に反応するのでそれらの極性基を含有する化合物と反応させることができる。エポキシ基は、エポキシ環を含有する有機基であれば特に限定されないが、例えば、1, 2-エポキシエチル基、2, 3-エポキシプロピル基(すなわちグリシジル基)、2, 3-エポキシ-2-メチルプロピル基などのエポキシ環を有する脂肪族炭化水素(例えばアルキル)基; 3, 4-エポキシシクロヘキシル基などのエポキシ環を有する脂環式炭化水素基などを挙げることができる。これらは、必要に応じて、反応性、反応速度、入手の容易性、コストなどから選択すれば良い。特に制限されないが、これらの中では入手容易性からグリシジル基が好ましい。

[0066] エポキシ基の導入方法については、エポキシ基を有する単量体を直接重合により導入することが好ましい。エポキシ基を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、2, 3-エポキシ-2-メチルプロピル(メタ)アクリレート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸とエポキシ環を含有する有機基含有アルコールとのエステル; 4-ビニル-1-シクロヘキセン1, 2エポキシドなどのエポキシ基含有不飽和化合物などを挙げることができる。これらは、必要に応じて、反応性、反応速度、入手の容易性、コストなどから選択すれば良く、特に限定されないが、これらの中では、入手容易性の点から、(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましい。

[0067] <メタアクリル系重合体ブロック(a)>

メタアクリル系重合体ブロック(a)は、メタアクリル酸エステルを主成分とする単量体

を重合してなるブロックであり、メタアクリル酸エステル50〜100重量%およびこれと共重合可能なビニル系単量体0〜50重量%とからなることが好ましい。また、反応性の官能基(X)を有する単量体をメタアクリル酸エステルとして含んでいても良い。メタアクリル酸エステルの割合が50重量%未満であると、メタアクリル酸エステルの特徴である、耐候性などが損なわれる場合がある

メタアクリル系重合体ブロック(a)を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-ペンチル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸n-ヘプチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのメタアクリル酸脂肪族炭化水素(たとえば炭素数1〜18のアルキル)エステル;メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸イソボルニルなどのメタアクリル酸脂環式炭化水素エステル;メタアクリル酸ベンジルなどのメタアクリル酸アラルキルエステル;メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トリルなどのメタアクリル酸芳香族炭化水素エステル;メタアクリル酸2-メトキシエチル、メタアクリル酸3-メトキシブチルなどのメタアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル;メタアクリル酸トリフルオロメチル、メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸2-トリフルオロエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸フッ化アルキルエステルなどがあげられる。これらは少なくとも1種用いられる。これらの中でも、加工性、コストおよび入手しやすさの点で、メタアクリル酸メチルが好ましい。

[0068] メタアクリル系重合体ブロック(a)を構成するメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、

シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、不飽和カルボン酸化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などをあげることができる。

[0069] アクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシルなどのアクリル酸脂肪族炭化水素(たとえば炭素数1-18のアルキル)エステル;アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸脂環式炭化水素エステル;アクリル酸フェニル、アクリル酸トリルなどのアクリル酸芳香族炭化水素エステル;アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸アラルキルエステル;アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチルなどのアクリル酸とエーテル性酸素を有する官能基含有アルコールとのエステル;アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸フッ化アルキルエステルなどをあげることができる。

[0070] 芳香族アルケニル化合物としては、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどをあげることができる。

[0071] シアン化ビニル化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをあげることができる。

[0072] 共役ジエン系化合物としては、たとえば、ブタジエン、イソプレンなどをあげることができる。

[0073] ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどをあげることができ

る。

- [0074] 不飽和カルボン酸化合物としては、たとえば、メタアクリル酸、アクリル酸などをあげることができる。
- [0075] 不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどをあげることができる。
- [0076] ビニルエステル化合物としては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどをあげることができる。
- [0077] マレイミド系化合物としては、たとえば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。
- [0078] これらは少なくとも1種用いられる。これらのビニル系単量体は、メタアクリル系重合体ブロック(a)に要求されるガラス転移温度の調整、アクリル系ブロック体(b)との相溶性などの観点から好ましいものを選択することができる。
- [0079] メタアクリル系重合体ブロック(a)のガラス転移温度は、エラストマー組成物の熱変形の観点および、成形性の観点から、好ましくは25〜130℃、より好ましくは40〜110℃、さらに好ましくは50〜100℃である。
- [0080] 以上述べた観点から、メタアクリル系重合体ブロック(a)は、メタアクリル酸メチルを主成分とし、反応性の官能基(X)を有する単量体および、ガラス転移点を制御する目的でアクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチルおよびアクリル酸-2-メトキシエチルからなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体を重合してなるブロックであることが好ましい。
- (メタ)アクリル系重合体ブロック(a)の T_{g_a} の設定は、前記のFox式に従い、重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。
- [0081] <アクリル系重合体ブロック(b)>
- アクリル系重合体ブロック(b)は、アクリル酸エステルを主成分とする単量体を重合してなるブロックであり、アクリル酸エステル50〜100重量%およびこれと共重合可能

なビニル系単量体0〜50重量%とからなることが好ましい。また、反応性の官能基(X)を有する単量体をアクリル酸エステルとして含んでも良い。アクリル酸エステルの割合が50重量%未満であると、アクリル酸エステルを用いる場合の特徴である組成物の物性、とくに柔軟性、耐油性が損なわれる場合がある。

[0082] アクリル系重合体ブロック(b)を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえば、メタアクリル系重合体ブロック(a)を構成する単量体として例示したアクリル酸エステルと同様の単量体をあげることができる。

[0083] これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、ゴム弾性、低温特性およびコストのバランスの点で、アクリル酸-n-ブチルが好ましい。耐油性と機械特性が必要な場合は、アクリル酸エチルが好ましい。また、低温特性と耐油性の付与、及び樹脂の表面タック性の改善が必要な場合は、アクリル酸-2-メトキシエチルが好ましい。また、耐油性および低温特性のバランスが必要な場合は、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチルおよびアクリル酸-2-メトキシエチルの組み合わせが好ましい。

[0084] アクリル系重合体ブロック(b)を構成するアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、ケイ素含有不飽和化合物、不飽和カルボン酸化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などをあげることができ、これらの具体例としては、メタアクリル系重合体ブロック(a)に用いられる前記のものと同様のものをあげることができる。

[0085] これらは少なくとも1種用いられる。これらのビニル系単量体は、アクリル系重合体ブロック(b)に要求されるガラス転移温度および耐油性、メタアクリル系重合体ブロック(a)との相溶性などのバランスの観点から、好ましいものを選択することができる。たとえば、組成物の耐油性の向上を目的としてアクリロニトリルを共重合することができる。

[0086] アクリル系重合体ブロック(b)のガラス転移温度は、エラストマー組成物のゴム弾性の観点から、好ましくは25℃以下、より好ましくは0℃以下、さらに好ましくは-20℃

以下である。アクリル系重合体ブロック(b)のガラス転移温度が、エラストマー組成物の使用される環境の温度より高いとゴム弾性が発現されにくいので不利である。

[0087] 以上述べた観点から、アクリル系重合体ブロック(b)は、反応性の官能基(X)を有する単量体、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸エチルおよびアクリル酸-2-メトキシエチルからなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とする単量体を重合してなるブロックであることが好ましい。

[0088] アクリル系重合体ブロック(b)の T_g の設定は、前記のFox式に従い、重合体部分の単量体の重量比率を設定することにより行なうことができる。

＜アクリル系ブロック共重合体(A)の製法＞

前記アクリル系ブロック共重合体(A)を製造する方法としては、とくに限定されないが、高分子用の開始剤を用いた制御重合を用いることが好ましい。制御重合としては、リビングアニオン重合や連鎖移動剤を用いるラジカル重合、近年開発されたリビングラジカル重合があげられる。なかでも、リビングラジカル重合が、アクリル系ブロック共重合体の分子量および構造の制御の点から好ましい。

[0089] リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性をもち続ける重合のことを指すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。ここでの定義も後者である。リビングラジカル重合は、近年様々なグループで積極的に研究がなされている。

[0090] その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体(ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ(J. Am. Chem. Soc.), 1994年、116巻、7943頁)やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(マクロモレキュールズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁)、有機ハロゲン化合物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などをあげることができる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかはとくに制約はないが、制御の容易さの点などから原子移動ラジカル重合が好ましい。

[0091] 原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルホニル化合物

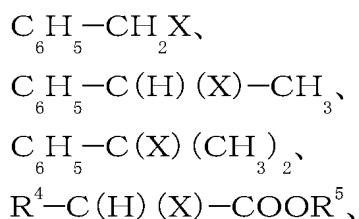
を開始剤とし、周期律表第7族、8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される(たとえば、マティジャスツェウスキー (Matyjaszewski) ら、ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ (J. Am. Chem. Soc.), 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science)、1996年、272巻、866頁、または、澤本 (Sawamoto) ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1995年、28巻、1721頁参照)。

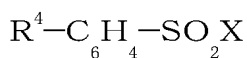
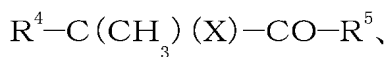
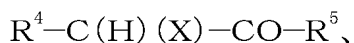
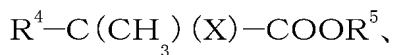
[0092] これらの方法によると、一般的に、非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い ($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$) 重合体を得られ、分子量を単量体と開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

[0093] 原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物としては、1官能性、2官能性、または、多官能性の化合物が使用できる。これらは目的に応じて使い分ければよいが、ジブロック共重合体を製造する場合は、開始剤の入手のしやすさの点から1官能性化合物が好ましく、a-b-a型のトリブロック共重合体、b-a-b型のトリブロック共重合体を製造する場合は、反応工程数、時間の短縮の点から2官能性化合物を使用するのが好ましく、分岐状ブロック共重合体を製造する場合は、反応工程数、時間の短縮の点から多官能性化合物を使用するのが好ましい。

[0094] また、前記開始剤として高分子開始剤を用いることも可能である。高分子開始剤とは、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物のうち、分子鎖末端にハロゲン原子の結合した重合体からなる化合物である。このような高分子開始剤は、リビングラジカル重合法以外の制御重合法でも製造することが可能であるため、異なる重合法で得られる重合体を結合したブロック共重合体得られるという特徴がある。

[0095] 1官能性化合物としては、たとえば、





で示される化合物などがあげられる。

- [0096] 式中、 C_6H_5 はフェニル基、 C_6H_4 はフェニレン基(オルト置換、メタ置換、パラ置換のいずれでもよい)を表わす。 R^4 は、水素原子、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数6〜20のアリール基、または、炭素数7〜20のアラルキル基を表わす。 X は、塩素、臭素またはヨウ素を表わす。 R^5 は炭素数1〜20の一価の有機基を表わす。

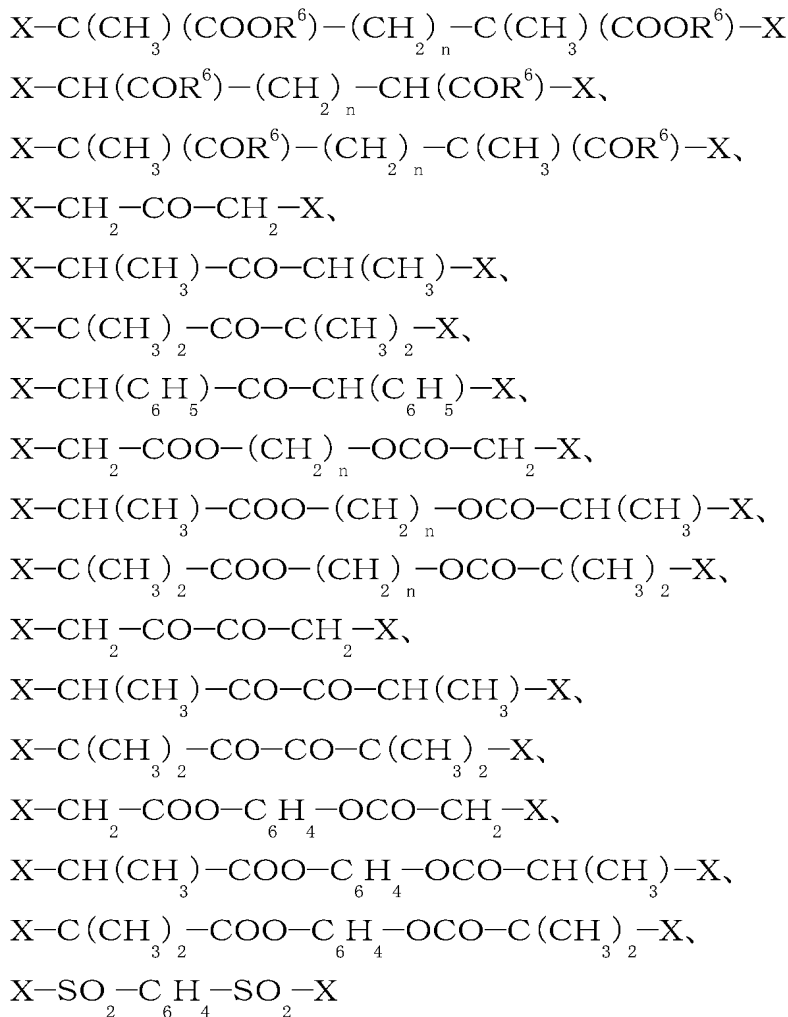
- [0097] R^4 として、炭素数1〜20のアルキル基(脂環式炭化水素基を含む)の具体例としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、イソボルニル基などがあげられる。炭素数6〜20のアリール基の具体例としては、たとえば、フェニル基、トリル基、ナフチル基などがあげられる。炭素数7〜20のアラルキル基の具体例としては、たとえば、ベンジル基、フェネチル基などがあげられる。

- [0098] R^5 である炭素数1〜20の一価の有機基の具体例としては、たとえば R^4 と同様の基などがあげられる。

- [0099] 1官能性化合物の具体例としては、たとえば、臭化トシル、2-臭化プロピオン酸メチル、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチル、2-臭化イソ酪酸メチル、2-臭化イソ酪酸エチル、2-臭化イソ酪酸ブチルなどがあげられる。これらのうちでは、2-臭化プロピオン酸エチル、2-臭化プロピオン酸ブチルが、アクリル酸エステル単量体の構造と類似しているために重合を制御しやすい点から好ましい。

- [0100] 2官能性化合物としては、たとえば、



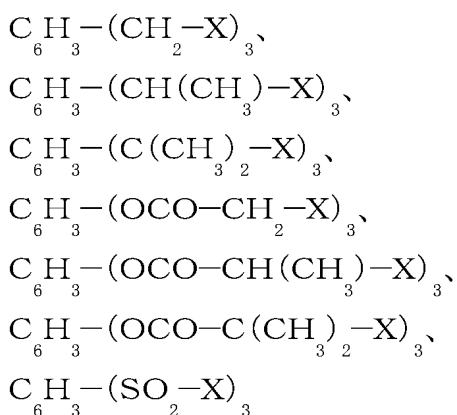


で示される化合物などがあげられる。

- [0101] 式中、 R^6 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基、または、炭素数7～20アラルキル基を表わす。 n は0～20の整数を表わす。 C_6H_5 、 C_6H_4 、 X は、前記と同様である。
- [0102] R^6 の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基の具体例は、 R^4 の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基の具体例と同じである。
- [0103] 2官能性化合物の具体例としては、たとえば、ビス(ブロモメチル)ベンゼン、ビス(1-ブロモエチル)ベンゼン、ビス(1-ブロモイソプロピル)ベンゼン、2, 3-ジブロモコハク酸ジメチル、2, 3-ジブロモコハク酸ジエチル、2, 3-ジブロモコハク酸ジブチル、2, 4-ジブロモグルタル酸ジメチル、2, 4-ジブロモグルタル酸ジエチル、2, 4-ジ

ブロモグルタル酸ジブチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジメチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル、2, 5-ジブロモアジピン酸ジブチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジメチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジエチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジブチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジメチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジエチル、2, 7-ジブロモスベリン酸ジブチルなどがあげられる。これらのうちでは、ビス(ブロモメチル)ベンゼン、2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル、2, 6-ジブロモピメリン酸ジエチルが、原料の入手性の点から好ましい。

[0104] 多官能性化合物としては、たとえば、



で示される化合物などがあげられる。

[0105] 式中、 C_6H_3 は三価のフェニル基(3つの結合手の位置は1位-6位のいずれにある組み合わせでもよい)、Xは前記と同じである。

[0106] 多官能性化合物の具体例としては、たとえば、トリス(ブロモメチル)ベンゼン、トリス(1-ブロモエチル)ベンゼン、トリス(1-ブロモイソプロピル)ベンゼンなどがあげられる。これらのうちでは、トリス(ブロモメチル)ベンゼンが、原料の入手性の点から好ましい。

[0107] なお、重合を開始する基以外に、官能基をもつ有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホン化合物を用いると、容易に末端または分子内に重合を開始する基以外の官能基が導入された重合体を得られる。このような重合を開始する基以外の官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基などがあげられる。

[0108] 前記開始剤として用いることができる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニ

ル化合物は、ハロゲン基(ハロゲン原子)が結合している炭素がカルボニル基またはフェニル基などと結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。使用する開始剤の量は、必要とするアクリル系ブロック共重合体の分子量に合わせて、単量体とのモル比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の単量体を使用するかによって、アクリル系ブロック共重合体の分子量を制御することができる。

- [0109] 前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、とくに限定はないが、好ましいものとして、1価および0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄、ならびに、2価のニッケルの錯体があげられる。
- [0110] これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物としては、たとえば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などがあげられる。その中でも塩化第一銅、臭化第一銅が、重合の制御の観点から好ましい。1価の銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル、その誘導体(たとえば4, 4'-ジノリル-2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジ(5-ノリル)-2, 2'-ビピリジルなど)などの2, 2'-ビピリジル系化合物; 1, 10-フェナントロリン、その誘導体(たとえば4, 7-ジノリル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジノリル-1, 10-フェナントロリンなど)などの1, 10-フェナントロリン系化合物; テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加してもよい。
- [0111] また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好ましい。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加してもよい。さらに、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好ましい。
- [0112] 使用する触媒、配位子および活性化剤は、とくに限定されないが、使用する開始剤、単量体および溶媒と必要とする反応速度の関係から適宜決定すればよい。たとえ

ば、アクリル酸エステルなどのアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-臭素結合をもつことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機臭化物または臭化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリルであることが好ましく、臭化銅、好ましくは臭化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いることが好ましい。また、メタアクリル酸エステルなどのメタアクリル系単量体の重合には、高分子鎖の成長末端が炭素-塩素結合をもつことが重合の制御の点から好ましいことから、使用する開始剤が有機塩化物または塩化スルホニル化合物であり、溶媒がアセトニトリル、必要に応じてトルエンなどとの混合溶媒であることが好ましく、塩化銅、好ましくは塩化第一銅に含まれる銅を中心金属とする金属錯体触媒を用い、ペンタメチルジエチレントリアミンなどの配位子を用いることが好ましい。

- [0113] 使用する触媒、配位子の量は、使用する開始剤、単量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から決定すればよい。たとえば、分子量の高い重合体を得ようとする場合には、分子量の低い重合体を得ようとする場合よりも、開始剤／単量体の比を小さくしなければならないが、そのような場合に、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。また、ガラス転移点が室温より高い重合体が生成する場合、系の粘度を下げて攪拌効率を上げるために適当な有機溶媒を添加した場合には、反応速度が低下する傾向があるが、そのような場合には、触媒、配位子を多くして、反応速度を増大させることができる。
- [0114] 前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒中で(塊状重合)、または、各種の溶媒中で行なうことができる。また、塊状重合、各種の溶媒中で行なう重合において、重合を途中で停止させることもできる。
- [0115] 前記溶媒としては、たとえば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、エステル系溶媒、カーボネート系溶媒などを用いることができる。
- [0116] 炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどをあげることができる。エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどをあげることができる。ハロゲン化炭化水素系溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルムなどをあげることができ

る。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどをあげることができる。アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどをあげることができる。ニトリル系溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンズニトリルなどをあげることができる。エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチルなどをあげることができる。カーボネート系溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどをあげることができる。

[0117] 上記であげた溶媒は、少なくとも1種用いることができる。

[0118] 溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率の関係から適宜決定すればよい。また、塊状重合、各種の溶媒中で行なう重合において重合を途中で停止させる場合においても、反応を停止させる点での単量体の転化率は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率の関係から適宜決定すればよい。

[0119] 前記重合は、23℃～200℃の範囲、好ましくは50～150℃の範囲で行なうことができる。

[0120] 前記重合により、アクリル系ブロック共重合体を製造するには、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などがあげられる。これらの方法はいずれによってもよく、目的に応じて使い分ければよい。製造工程の簡便性の点からは単量体の逐次添加による方法が好ましい。

[0121] 重合によって得られた反応液は、重合体と金属錯体の混合物を含んでおり、カルボキシル基、もしくは、スルホン基を含有する有機酸を添加して金属錯体との塩を生成させ、生成した金属錯体との塩を濾過などにより、固形分を除去し、引き続き、塩基性活性アルミナ、塩基性吸着剤、固体無機酸、陰イオン交換樹脂、セルロース陰イオン交換体吸着処理により溶液中に残存する酸などの不純物を除去することで、アクリル系ブロック共重合体溶液を得ることができる。

[0122] このようにして得られた重合体溶液は、引き続き、蒸発操作により重合溶媒及び未反応モノマーを除去して、アクリル系ブロック共重合体を単離する。蒸発方式としては薄膜蒸発方式、フラッシュ蒸発方式、押出しスクリーンを備えた横型蒸発方式などを

用いることができる。アクリル系ブロック共重合体は粘着性を有するため、上記蒸発方式の中でも押出しスクリーンを備えた横型蒸発方式単独、あるいは他の蒸発方式と組み合わせることにより効率的な蒸発が可能である。

[0123] <化合物(B)>

本発明に係わる熱可塑性エラストマー組成物を構成する化合物(B)とは特に限定されず、一分子中に少なくとも1.1個以上の官能基(Y)を含有する化合物であり、官能基(X)と反応し、ブロック共重合体(A)を2分子間反応による高分子量化、あるいは架橋できるものであることが好ましい。ここでいう個数は化合物(B)全体中に存在する官能基(Y)の平均の個数を表す。

[0124] 本発明において、官能基(Y)はブロック共重合体(A)中の官能基(X)と反応するものであれば特に限定されず、反応によって生成する結合の安定性、反応し易さ、化合物(B)のコストなどの点から、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、酸無水物基から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0125] これらの官能基(Y)は2種以上併用することもできるが、2種以上を併用する場合には、お互いに反応して、官能基(X)との反応を妨げないようにすることが好ましい。

[0126] 化合物(B)中の官能基(Y)の含有数は、官能基(Y)の反応性、官能基(Y)の含有される部位および様式によって変化する。そのため、必要に応じて設定すればよく、好ましくは化合物(B)中1.1個以上であり、さらに好ましくは1.5個以上、特に好ましくは2.0個以上である。1.1個より少なくなるとアクリル系ブロック共重合体の2分子間反応のための高分子量化反応剤、あるいは架橋剤としての効果が低くなり、アクリル系ブロック共重合体(A)の耐熱性向上が不十分になる傾向がある。

[0127] 官能基(Y)がエポキシ基である場合、エポキシ基を有する化合物(B)は、1分子中に少なくとも1.1個以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に限定されず、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂やこれらに水添したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、フッ素化エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ

シ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、多価アルコールのグリシジルエーテル類や多塩基酸のグリシジルエステル類であるエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステルなどのエポキシ系可塑剤や、ボンドファースト(商品名、住友化学工業製)などのエポキシ基含有重合体;オレフィン系重合体、スチレン系重合体やアクリル系重合体などの石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ基含有重合体などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ基含有化合物が使用されうる。これらのエポキシ基含有化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0128] 官能基(Y)がカルボキシル基である場合、カルボキシル基を有する化合物(B)は、1分子中に少なくとも1. 1個以上のカルボキシル基を有する化合物であれば特に限定されず、アジピン酸、イタコン酸、イミノジ酢酸、グルタル酸、コハク酸、シトラコン酸、シュウ酸、酒石酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トランス-1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、フマル酸、ブラシル酸(n11)、マロン酸(n1)、シトラコン酸、マレイン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、o-フタル酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、 α , β -ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、トリメリット酸、ピロメリット酸、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、ケリダム酸、2, 3-ピラジンジカルボン酸、クエン酸、グリチルリチン酸、アスパルギン酸、グルタミン酸、リンゴ酸、アクペック(商品名、住友精化製)やアクトフロー(商品名、綜研化学製)などのカルボキシル基含有重合体;オレフィン系重合体、スチレン系重合体やアクリル系重合体などの石油樹脂などのごとき不飽和重合体のカルボキシル基含有重合体などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているカルボキシル基含有化合物が使用されうる。これらのカルボキシル基含有化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0129] 官能基(Y)がアミノ基である場合、アミノ基を有する化合物(B)は、1分子中に少なくとも1. 1個以上のアミノ基を有する化合物であれば特に限定されず、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ポリオキシプロピレンポリアミン、1, 2-ジアミノプロパン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジブチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、N, N'-ジエチル-2-ブテン-1, 4-ジアミン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、数平均分子量が200〜1, 000のポリエーテルポリアミン(両末端にアミノ基を有するポリオキシプロピレンジアミンなど)等の脂肪族ポリアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジン、1, 3-ビスアミノシクロヘキサン、ジ(アミノジシクロヘキシル)メタン、3, 3'-ジメチルジ(アミノシクロヘキシル)メタン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロペンタン、ジ(アミノシクロヘキシル)メタン、ジ(アミノシクロヘキシル)スルホン、1, 3-ジ(アミノシクロヘキシル)プロパン、4-イソプロピル-1, 2-ジアミノシクロヘキサン、2, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノメチル-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン等の脂環族ポリアミン類、メラミン、ベンジジン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4-ジアミノジフェニルアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 4-ジアミノトルエンなどの芳香族ポリアミン化合物;オレフィン系重合体、スチレン系重合体やアクリル系重合体などの石油樹脂などのごとき不飽和重合体のアミノ基含有重合体などが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらのアミノ基含有化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0130] 官能基(Y)が水酸基である場合、水酸基を有する化合物(B)は、1分子中に少なく

とも1. 1個以上の水酸基を有する化合物であれば特に限定されず、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 4-ペンタジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ブテンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、3, 4-ヘキシレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、オクタンジオール、3, 6-ジメチル-4-オクテン-3, 6-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシノ-2, 5-ジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、イソプレングリコール、3-クロロ-1, 2-プロパンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、シクロペンタノール、1, 3-ジヒドロキシアセトン、1, 4-ジヒドロキシ-1, 4-ブタンジスルホン酸二ナトリウム、チオグリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、グリセリンモノアセテート、グリセリンモノブチレート、グリセリン- α -モノメチルエーテル、グリセリン- α -モノブチルエーテル等の脂肪族系の二価のヒドロキシル基含有化合物、カテコール、1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、ハイドロキノン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、2, 3, 5-トリメチルハイドロキノン、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、プロトカテキユ酸、レゾルシン等の芳香族系の二価のヒドロキシル基含有化合物、ポリエチレンオキサ이드などの二価のヒドロキシル基含有高分子化合物、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセリン等の脂肪族系の三価のヒドロキシル基含有化合物、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシノール、没食子酸ラウリルなどの芳香族系の三価のヒドロキシル基含有化合物、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等の四価の脂肪族系のヒドロキシル基含有化合物、ソルビトール、ポリグリセリン、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコールコポリマー、ポリパラビニルフェノール、ポリビニルブチラール等の多価のヒドロキシル基含有化合物、アクトフロー(商品名、綜研化学製)などの水酸基含有重合体;スチレン系重合体やアクリ

ル系重合体などの石油樹脂などのごとき不飽和重合体の水酸基含有重合体などが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらのアミノ基含有化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0131] 官能基(Y)が酸無水物基である場合、酸無水物基を有する化合物(B)は、1分子中に少なくとも1. 1個以上の酸無水物基を有する化合物であれば特に限定されず、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、マレイン化メチルシクロヘキセン四塩基酸無水物、イソブチレン無水マレイン酸コポリマーや、ボンダイン(商品名、住化アトフィナ製)などの酸無水物基含有重合体等の重合体などが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらの酸無水物基含有化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0132] 官能基(Y)がオキサゾリン基である場合、オキサゾリン基を有する化合物(B)は、1分子中に少なくとも1. 1個以上のオキサゾリン基を有する化合物であれば特に限定されず、2, 2'-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-トリメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス-(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス-(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、1, 3-フェニレンビスオキサゾリン、1, 4-フェニレンビスオキサゾリン、ビス-(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス-(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド等の多官能オキサゾリン化合物や、エポクロス(商品名、日本触媒社製)等のオキサゾリン基含有重合体などが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらのオキサゾリン基含有化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0133] 本発明の化合物(B)は特に限定されないが、組成物の成形時には可塑剤として成形流動性を向上させ、組成物を成形と同時にアクリル系ブロック共重合体(A)と反応

できるものが好ましい。

- [0134] また、本発明の化合物(B)は、沸点が200℃以上のものが好ましく、230℃以上のものがより好ましく、250℃以上であるものがさらに好ましい。得られる組成物は高温で成形されることから、沸点が200℃以下であると成形時に化合物(B)が揮発しやすくなったり、成形方法や条件が限定される。
- [0135] さらに本発明の化合物(B)は重合体であることが好ましく、重量平均分子量50,000以下の重合体であることが好ましい。重量平均分子量が50,000以上になると可塑剤として成形流動性を向上させる効果が低くなる傾向にある。
- [0136] 上記エポキシ基を有する化合物のうちではアクリル系ブロック共重合体(A)との相溶性、入手容易性、コスト、成形時の低揮発性、成形性の改善効果および得られる成形体の機械特性などの点で、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、多価アルコールのグリシジルエーテル類や多塩基酸のグリシジルエステル類であるエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステルなどのエポキシ系可塑剤が好ましい例としてあげられる。また、上記カルボキシル基を有する化合物のうちでは、トリメリット酸やアクトフロー(商品名、綜研化学製)やなどのカルボキシル基含有重合体が好ましい例としてあげられる。また、上記アミノ基を有する化合物のうちでは、ヘキサメチレンジアミン、数平均分子量が200〜1,000のポリエーテルポリアミンが好ましい例としてあげられる。また、上記水酸基を有する化合物のうちでは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、アクトフロー(商品名、綜研化学製)などの水酸基含有重合体が好ましい例としてあげられる。また、上記酸無水物基を有する化合物のうちでは、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物やピロメリット酸二無水物が好ましい例としてあげられる。また、上記オキサゾリン基を有する化合物のうちでは、1,3-フェニレンビスオキサゾリンが好ましい例としてあげられる。
- [0137] 化合物(B)は、アクリル系ブロック共重合体(A)100重量部に対して、0.1〜100重量部の範囲で使用するのが好ましく、1〜50重量部の範囲で使用するのがより好ましく、1.5〜20重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、成形性や得られる成形体の耐熱性が充分でないことがあり、100重

量部を越えると得られる組成物の機械特性が低下する傾向にある。

[0138] <熱可塑性エラストマー組成物>

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、官能基(X)を有するアクリル系ブロック共重合体(A)と、1分子中に少なくとも1.1個以上の官能基(Y)を含有する化合物(B)とからなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物であり、官能基(X)は、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、官能基(Y)は、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、酸無水物基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種である好ましい。

[0139] 特に限定されないが、このなかでも、反応によって生成する結合の安定性、反応のし易さ、コスト、成形性、得られる成形体の耐熱性や熱安定性などの点で、官能基(X)が酸無水物基、カルボキシル基から選ばれる少なくとも一種であり、官能基(Y)がエポキシ基である組み合わせが好ましい。

[0140] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は成形時に熔融粘度が低く成形性に優れる一方、成形時に官能基(X)と官能基(Y)とが反応してアクリル系ブロック共重合体(A)が高分子量化あるいは架橋することが好ましく、耐熱性向上の点で、成形時に架橋することがより好ましい。

[0141] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて、成形時の反応を促進させるために、種々の添加剤や触媒を添加しても良い。例えば、官能基(X)または官能基(Y)がエポキシ基の場合、酸二無水物などの酸無水物系、アミン系、イミダゾール系等のエポキシ樹脂に一般に用いられる硬化剤を用いることが可能であり、官能基(X)または官能基(Y)が水酸基やカルボキシル基の場合、2価のスズ化合物類、チタン酸エステル類などの公知のエステル化触媒やエステル交換触媒を用いることが可能である。

[0142] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて充填剤を配合し、好適に使用することができる。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、シリカ(ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸など)、カーボンブラックのような補強性充填

材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、ベンガラ、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどのような繊維状充填材などがあげられる。

[0143] これら充填材のうちでは機械特性の改善や補強効果、コスト面等から無機充填剤がより好ましく、酸化チタン、カーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、タルクがより好ましい。

[0144] また、シリカの場合は、その表面がオルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノポリシロキサンなどの有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカを用いてもよい。さらに、炭酸カルシウムは、脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステルなどの有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤などの各種カップリング剤などの表面処理剤を用いて表面処理を施してあるものを用いてもよい。

[0145] 充填材を用いる場合の添加量は、アクリル系ブロック共重合体(A) 100重量部に対して、充填材を5〜200重量部の範囲で使用するのが好ましく、10〜100重量部の範囲で使用するのがより好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、得られる成形体の補強効果が充分でないことがあり、200重量部を越えると得られる組成物の成形性が低下する傾向にある。充填材は少なくとも1種用いることができる。

[0146] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて成形性や金型からの離型性や得られる成形体の表面の低摩擦化のために、各種滑剤を配合し、好適に使用することができる。

[0147] 滑剤としては、たとえば、ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックスなどのワックス類、低分子量ポリエチレンや低分子量ポリプロピレンなどの低分子量ポリオレフィン、ジメチルポリシロキサンなどのポリオルガノシロキ

サン、ククタデシルアミン、リン酸アルキル、脂肪酸エステル、エチレンビスステアリルアミドなどのアミド系滑剤、4フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂粉末、二硫化モリブデン粉末、シリコーン樹脂粉末、シリコーンゴム粉末、シリカなどがあげられる。これらは少なくとも1種用いることができる。なかでもコスト面や成形性に優れるステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、脂肪酸エステル、エチレンビスステアリルアミドが好ましい。

[0148] 滑剤を用いる場合の添加量は、アクリル系ブロック共重合体(A)100重量部に対して、滑剤を0.1〜20重量部の範囲で使用するのが好ましく、0.2〜10重量部の範囲で使用するのがより好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、成形性の改善効果や得られる成形体低摩擦化が充分でないことがあり、20重量部を越えると得られる成形体の機械特性や耐薬品性などが悪化する傾向にある。滑材は少なくとも1種用いることができる。

[0149] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性エラストマー組成物および得られる成形体の緒物性の調整を目的として、必要に応じて、上記以外の各種添加剤を添加してもよい。このような添加剤として安定剤、可塑剤、柔軟性付与剤、難燃剤、顔料、帯電防止剤、抗菌抗カビ剤などを添加してもよい。

[0150] 上記の安定剤としては、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などがあげられる。例えば、老化防止剤としては、フェニル- α -ナフチルアミン(PAN)、オクチルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン(DPPD)、N, N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン(DNPD)、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン(IPP N)、N, N'-ジアリル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン誘導体、ジアリル-p-フェニレンジアミン混合物、アルキル化フェニレンジアミン、4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイロキシ-2-ヒドロプロピル)-p-フェニレンジアミン、ジアリルフェニレンジアミン混合物、ジアリル-p-フェニレンジアミン混合物、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン誘導体などのアミン系老化防止剤、2-メルカプトベンゾイミダゾール(MBI)などのイミダゾール系老化防止剤、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノ

ール、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)-プロピネート]などのフェノール系老化防止剤、ニッケルジエチル-ジチオカーバメイトなどのリン酸塩系老化防止剤、トリフェニルホスファイトなどの2次老化防止剤、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートなどがあげられる。また、光安定剤や紫外線吸収剤としては、4-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、モノグリコールサリチレート、オキザリック酸アミド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどがあげられる。

[0151] 工業製品としては、Irganox1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、サノールLS770(三共ライフテック株式会社)、アデカスタブLA-57(旭電化工業株式会社製)、アデカスタブLA-68(旭電化工業株式会社製)、Chimassorb944(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、サノールLS765(三共ライフテック株式会社)、アデカスタブLA-62(旭電化工業株式会社製)、TINUVIN144(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、アデカスタブLA-63(旭電化工業株式会社製)、TINUVIN622(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、アデカスタブLA-32(旭電化工業株式会社製)、アデカスタブLA-36(旭電化工業株式会社製)、TINUVIN571(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、TINUVIN234(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、アデカスタブLA-31(旭電化工業株式会社製)、TINUVIN1130(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、アデカスタブAO-20(旭電化工業株式会社製)、アデカスタブAO-50(旭電化工業株式会社製)、アデカスタブ2112(旭電化工業株式会社製)、アデカスタブPEP-36(旭電化工業株式会社製)、スミライザーGM(住友化学工業株式会社)、スミライザーGS(住友化学工業株式会社)、スミライザーTP-D(住友化学工業株式会社)などがあげられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なかで

もアクリル系ブロック体の熱や光による劣化防止効果やコストなので点で、サノールL S770、Irganox1010、スミライザーGS、TINUVIN234が好ましい。

[0152] 上記の可塑剤としては、例えば、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル等のフタル酸誘導体;ジメチルイソフタレートのようなイソフタル酸誘導体;ジ-(2-エチルヘキシル)テトラヒドロフタル酸のようなテトラヒドロフタル酸誘導体;アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-(2-エチルヘキシル)、アジピン酸イソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジブチルジグリコール等のアジピン酸誘導体;アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル等のアゼライン酸誘導体;セバシン酸ジブチル等のセバシン酸誘導体;ドデカン-2-酸誘導体;マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシル等のマレイン酸誘導体;フマル酸ジブチル等のフマル酸誘導体;トリメリット酸トリス-2-エチルヘキシル等のトリメリット酸誘導体;ピロメリット酸誘導体;クエン酸アセチルトリブチル等のクエン酸誘導体;イタコン酸誘導体;オレイン酸誘導体;リシノール酸誘導体;ステアリン酸誘導体;その他脂肪酸誘導体;スルホン酸誘導体;リン酸誘導体;グルタル酸誘導体;アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの二塩基酸とグリコールおよび一価アルコールなどとのポリマーであるポリエステル系可塑剤、グルコール誘導体、グリセリン誘導体、塩素化パラフィン等のパラフィン誘導体、エポキシ誘導体ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート誘導体等が挙げられる。本発明において可塑剤はこれらに限定されるいことがなく、種々の可塑剤を用いることができ、ゴム用可塑剤として広く市販されているものも用いることができる。これらの化合物は、アクリル系ブロック共重合体(A)の粘度を低くすることが期待できる。市販されている可塑剤としては、チオコールTP(モートン社製)、アデカサイザーO-130P、C-79、UL-100、P-200、RS-735(旭電化社製)などが挙げられる。これら以外の高分子量の可塑剤としては、アクリル系重合体、ポリプロピレングリコール系重合体、ポリテトラヒドロフラン系重合体、ポリイソブチレン系重合体な

どがあげられる。特に限定されないが、このなかでも低揮発性で加熱による減量の少ない可塑剤であるアジピン酸誘導体、フタル酸誘導体、グルタル酸誘導体、トリメリ酸誘導体、ピロメリ酸誘導体、ポリエステル系可塑剤、グリセリン誘導体、エポキシ誘導体、ポリエステル系重合型可塑剤、ポリエーテル系重合型可塑剤、などが好ましい。

[0153] 上記の柔軟性付与剤としては、特に限定はなく、プロセスオイル等の軟化剤；動物油、植物油等の油分；灯油、軽油、重油、ナフサ等の石油留分などが挙げられる。軟化剤としては、プロセスオイルが挙げられ、より具体的には、パラフィンオイル；ナフテン系プロセスオイル；芳香族系プロセスオイル等の石油系プロセスオイル等が挙げられる。植物油としては、例えばひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、パインオイル、トール油等が例示でき、これらの柔軟性付与剤は少なくとも1種用いることができる。

[0154] 上記の難燃剤としては、次の化合物が挙げられるが、特に限定はなく、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテル、三酸化アンチモンなどが例示でき、これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

[0155] 上記の顔料としては、次の化合物が挙げられるが、特に限定はなく、カーボンブラック、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などが例示でき、これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

[0156] <熱可塑性エラストマー組成物の製造方法>

熱可塑性エラストマー組成物の製造方法には特に制限はないが、例えばバッチ式混練装置としてはミキシングロール、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、高剪断型ミキサーが使用でき、連続混練装置としては単軸押出機、二軸押出機、KCK押出混練機などを用いても良い。さらに、機械的に混合しペレット状に賦形する方法などの既存の方法を用いることができる。

[0157] 熱可塑性エラストマー組成物を製造するための混練時の温度はアクリル系ブロック共重合体(A)と化合物(B)とが反応し、成形性が低下しない温度が好ましい。アクリル系ブロック共重合体(A)と化合物(B)とが反応して成形性が悪化する温度は、官能基(X)や官能基(Y)の種類、導入量、アクリル系ブロック共重合体(A)や化合物(

B)の組成、アクリル系ブロック共重合体(A)と化合物(B)の相溶性などによって決まる。このため、これらの条件を変更することにより、所望の温度で反応するようにする。ここで、反応温度は、得られる組成物の成形を可能とするため、適宜設定すれば良いが、200℃以下であることが好ましく、180℃以下であることがより好ましく、150℃以下であることがさらに好ましい。

[0158] 高分子量化や架橋が起こり、成形できなくなる温度で加工することが好ましいが、一部高分子量化や部分的に架橋が起こっても成形できる程度であればよい。

[0159] パウダースラッシュ成形の場合は熱可塑性エラストマー組成物を粉体として得ることが好ましい。粉体を得る方法としては、上記の方法で加工したブロック状態またはペレット状態の熱可塑性エラストマー組成物をターボミル、ピンミル、ハンマーミル、遠心ミル等の衝撃型微粉砕機を用いて、微粉砕して得ることができる。この際、通常では常温粉砕であるが、冷媒や冷却設備を使用して機械粉砕することができる。

[0160] <熱可塑性エラストマー組成物の成形方法>

前記、熱可塑性エラストマーの製造方法の項で得られた組成物は、種々の方法で成形でき、パウダースラッシュ成形、射出成形、射出ブロー成形、ブロー成形、押出ブロー成形、押出成形、カレンダー成形、真空成形、プレス成形などに適用可能であるが、パウダースラッシュ成形がより好適に使用される。ここで、パウダースラッシュ成形とは、組成物パウダーを高温に加熱された成形金型に流し込み、熔融成形させ、ある一定時間経過後に冷却固化された成形体を取り出す方法である。パウダースラッシュ成形では無加圧下でも流動して熔融成形される必要がある一方、成形後の成形体は100℃以上の使用環境に曝される。このことから、成形性と耐熱性とのバランスをとることが困難である。しかし、本発明の組成物は、成形前はアクリル系ブロック共重合体(A)と化合物(B)が未反応の状態であり、金型内での熔融性に優れる一方、冷却固化されるまでの一定時間内にアクリル系ブロック共重合体(A)と化合物(B)が反応し、アクリル系ブロック共重合体(A)が高分子量化あるいは架橋されることによって成形後の耐熱性が向上する。このことから、パウダースラッシュ成形に好適な材料であるといえる。

[0161] パウダースラッシュ成形において、成形時、アクリル系ブロック共重合体(A)の高分

子量化によって耐熱性を付与する場合には、成形後のアクリル系ブロック共重合体(A)の数平均分子量が100,000以上であることが好ましく、150,000以上であることがより好ましく、200,000以上であることがさらに好ましい。数平均分子量が100,000より低いと耐熱性の改善効果が低くなる。

[0162] また、成形時、架橋によって耐熱性を付与する場合には、成形後の成形体の不溶分率(重量%)が50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。不溶分率が50重量%より低いと成形体の耐熱性の改善効果が低くなる。一方、成形前の不溶分率は、30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましい。30重量%以上であると成形性が悪化する傾向にある。

[0163] 上記で不溶分率(重量%)は熱可塑性エラストマー組成物1gを350メッシュ金網に包み、80℃のトルエンまたは60℃のアセトン中で24時間浸漬したのち(トルエンかアセトンかはアクリル系ブロック共重合体が可溶な方を選択する)、トルエンまたはアセトン可溶分を分別し、残留固形分を80℃で真空乾燥し、乾燥後の残留固形分の重量gを測定して、熱可塑性エラストマー組成物1gに対するの残留固形分の重量を表す。

実施例

[0164] 本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0165] なお、実施例におけるBA、EA、TBA、MMA、TBMA、GMAは、それぞれ、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-t-ブチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸-t-ブチル、メタアクリル酸グリシジルを表わす。

[0166] <分子量測定法>

本実施例に示す分子量は以下に示すGPC分析装置で測定し、クロロホルムを移動相として、ポリスチレン換算の分子量を求めた。システムとして、ウオーターズ(Waters)社製GPCシステムを用い、カラムに、昭和電工(株)製Shodex K-804(ポリスチレンゲル)を用いた。

[0167] <重合反応の転化率測定法>

本実施例に示す重合反応の転化率は以下に示す分析装置、条件で測定した。

使用機器: 島津製作所(株)製ガスクロマトグラフィーGC-14B

分離カラム: J&W SCIENTIFIC INC製、キャピラリーカラムSupelcowax-10、0.35mm ϕ \times 30m

分離条件: 初期温度60°C、3.5分間保持

昇温速度40°C/min

最終温度140°C、1.5分間保持

インジェクション温度250°C

ディテクター温度250°C

試料調整: サンプルを酢酸エチルにより約3倍に希釈し、酢酸ブチルを内部標準物質とした。

[0168] <不溶分率(重量%)測定>

熱可塑性エラストマー組成物1gを350メッシュ金網に包み、80°Cのトルエンまたは60°Cのアセトン中で24時間浸漬したのち(トルエンかアセトンかはアクリル系ブロック共重合体が可溶な方を選択する)、トルエンまたはアセトン可溶分を分別し、残留固形分を80°Cで真空乾燥し、乾燥後の残留固形分の重量gを測定して、熱可塑性エラストマー組成物1gに対するの残留固形分の重量を表す。

[0169] <耐エタノール性試験>

本実施例および比較例に示す耐エタノール性は以下に示す条件で測定した。

[0170] 実施例および比較例にて作成した、シボ模様のシートを平面に設置し、ピペットにてエタノール(和光純薬(株)製)を1滴滴下し、24時間室温で放置した。その後表面を目視で観察し、跡のないものを○、跡がみとめられるが白化はないものを△、白化がみとめられるものを×で評価した。

[0171] <耐油性試験>

本実施例および比較例に示す耐パラフィン性は以下に示す条件で測定した。

[0172] 実施例および比較例にて作成した、シボ模様のシートを平面に設置し、ピペットにて流動パラフィン(ナカライテスク(株)製)を1滴滴下し、24時間室温で放置した。その後、流動パラフィンをキムワイプ((株)クレシア製)でふき取り、表面を目視で観察し

、跡のないものを○、跡がみとめられるが白化はないものを△、白化がみとめられるものを×で評価した。

[0173] <耐熱性試験>

本実施例および比較例に示す耐熱性は以下に示す条件で測定した。

[0174] 実施例および比較例にて作成した、シボ模様のシートを24時間120℃で放置した。その後、表面を目視で観察し、シボ模様の変化が認められないものを○、シボ模様の変化は明確でないものの、初期に比べ表面光沢が増したものを△、シボ模様の変化が認められるものを×とした。

[0175] <ウレタン接着性試験>

実施例および比較例に従って組成物をプレス成型して表皮材を作成した。主成分が4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであるカートリッジタイプポリウレタン(エアータイト(株)製)を金属板上に塗布し、すぐにその発泡体上に表皮材を乗せ接着させた。12時間以上経過した後(完全に発泡体が硬化している状態)で、発泡ウレタンから表皮材を手で剥離させて破壊の状態を観察し、ウレタン材料で破壊が起こっているものを○、一部シートとウレタンの界面で破壊が起こっているものを△、シートとウレタンの界面で破壊が起こっているものを×とした。

[0176] <パウダースラッシュ性試験>

実施例および比較例に従って、組成物の塊を作成した。ドライアイスで冷却した小型粉砕機SK-M2(協立理工(株)製)に組成物の塊を投入し、ドライアイスを加えつつ粉砕した。得られたパウダーを、以下の条件にて評価した。得られたパウダーを260℃に加熱した皮シボ金属板上に30秒間接触させ、熱溶融後、未溶融の粉末を除去し、室温まで放冷し、成形シートを得た。

[0177] 評価指標:得られた成形シートを目視にて、シボ転写性が良好で、ピンホール/気泡がないもの:○、いずれか1つの項目が不良であるもの:△、シボ形成不良個所有りかつピンホール/気泡有るもの:×として評価した。

[0178] (製造例1)

(MMA-co-BA-co-TBMA)-b-BA-b-(MMA-co-BA-co-TBMA)型アクリル系ブロック共重合体(以下前駆体1と記載する)の合成

前駆体1を得るために以下の操作を行なった。15Lの耐圧反応器内を窒素置換したのち、臭化銅13.6g(95ミリモル)を量り取り、アセトニトリル(窒素バブリングしたもの)146gを加えた。30分間70℃で加熱攪拌したのち、開始剤2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル19.0g(53ミリモル)およびBA1664g(13.0モル)を加えた。85℃で加熱攪拌し、配位子ペンタメチルジエチレントリアミン1.65g(9.5ミリモル)を加えて重合を開始した。

[0179] 重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約0.2 mLを抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりBAの転化率を決定した。ペンタメチルジエチレントリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。BAの転化率が94.6%の時点で、TBMA82.8g(0.58モル)、MMA927g(9.3モル)、BA202g(1.6モル)、塩化銅9.4g(95ミリモル)、ペンタメチルジエチレントリアミン1.98g(9.5ミリモル)およびトルエン(窒素バブリングしたもの)2269gを加えた。同様にして、TBMA、MMA、BAの転化率を決定した。TBMAの転化率が93.1%、MMAの転化率が89.2%、MMA/TBMA/BA添加直後のBA濃度を基準としたBAの転化率が66.8%の時点で、トルエン2400gを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

[0180] 反応溶液をトルエン1900gで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物32.5gを加えて室温で3時間攪拌し、析出した固形分を濾過で除いた。得られたポリマー溶液に吸着剤キョーワード500SH(協和化学(株)製)を40.8g加えて室温でさらに1時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のアクリル系ブロック共重合体前駆体1を得た。

[0181] 得られたアクリル系ブロック共重合体前駆体1のGPC分析を行なったところ、数平均分子量Mnが72200、分子量分布Mw/Mnが1.42であった。

[0182] <前駆体1の酸無水物化反応>

上記で得られた前駆体1;45gとイルガノックス1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)0.09gを240℃に設定したラボプラストミル50C150(ブレード形状:ローラー形R60, 東洋精機株式会社製)を用いて100rpmで20分間熔融混練して、目的

の酸無水物基およびカルボキシル基含有アクリル系ブロック共重合体(得られたポリマーを以下重合体1と記載する)を得た。

- [0183] t -ブチルエステル部位の酸無水物基およびカルボキシル基への変換は、IR(赤外線吸収スペクトル)および ^{13}C (^1H)-NMR(核磁気共鳴スペクトル)により確認できた。すなわち、IRでは、変換後には 1800cm^{-1} あたりに酸無水物基に由来する吸収スペクトルが見られるようになることから確認できた。 ^{13}C (^1H)-NMRでは、変換後には、 t -ブチル基の4級炭素由来の 82ppm のシグナルとメチル炭素由来の 28ppm シグナルが消失し、新たに酸無水物基のカルボニル炭素由来の $172\sim 173\text{ppm}$ (m)のシグナルと、カルボキシル基のカルボニル炭素由来の $176\sim 179\text{ppm}$ (m)のシグナルが出現することから確認できた。

- [0184] (製造例2)

(MMA-co-EA)- b -(BA-co-TBA)- b -(MMA-co-EA)型アクリル系ブロック共重合体(以下「前駆体2」と記載する)の合成

前駆体2得るために以下の操作を行った。

- [0185] 窒素置換した500L反応機にアクリル酸 n -ブチル 71.83kg 、アクリル酸 t -ブチル 3.23kg 、及び臭化第一銅 0.804kg を仕込み、攪拌を開始した。その後、2、5-ジブロモアジピン酸ジエチル 1.12kg をアセトニトリル 6.59kg に溶解させた溶液を仕込み、ジャケットに温水を通水し、内溶液を 75°C に昇温しつつ30分間攪拌した。内温が 75°C に到達した時点でペンタメチルジエチレントリアミン 97.1g を加えて、アクリル系重合体ブロックの重合を開始した。重合の際は、ペンタメチルジエチレントリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。ペンタメチルジエチレントリアミンはアクリル系重合体ブロック重合時に合計3回(合計 291.3g)添加した。
- [0186] 転化率が 99.1% に到達したところで、トルエン 97.6kg 、塩化第一銅 0.555kg 、メタアクリル酸メチル 45.29kg 、アクリル酸エチル 7.36kg 、及びペンタメチルジエチレントリアミン 97.1g を加えて、メタアクリル系重合体ブロックの重合を開始した。メタアクリル酸メチルの転化率が 95.8% に到達したところでトルエン 220kg を加え、反応溶液を希釈すると共に反応機を冷却して重合を停止させた。得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量 M_n は 62400 、分子量分布 M_w/M_n は 1 。

44であった。

[0187] 得られたブロック共重合体溶液に対しトルエン30kgを加え、重合体濃度を25重量%とした。この溶液にp-トルエンスルホン酸を2.24kg加え、反応機内を窒素置換し、30℃で3時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が無色透明になっていることを確認して、昭和化学工業製ラヂオライト#3000を2.44kg添加した。その後反応機を窒素により0.1〜0.4MPaGに加圧し、濾材としてポリエステルフェルトを備えた加圧濾過機(濾過面積0.45m²)を用いて固体分を分離した。

[0188] 濾過後のブロック共重合体溶液約450kgに対し、キョーワード500SH2.44kgを加え反応機内を窒素置換し、30℃で1時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が中性になっていることを確認して反応終了とした。その後反応機を窒素により0.1〜0.4MPaGに加圧し、濾材としてポリエステルフェルトを備えた加圧濾過機(濾過面積0.45m²)を用いて固体分を分離し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液にイルガノックス1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)728gを添加、溶解した。

[0189] 引き続き重合体溶液から溶媒成分を蒸発した。蒸発機は株式会社栗本鐵工所製SCP100(伝熱面積1m²)を用いた。蒸発機入口の熱媒オイルを180℃、蒸発機の真空度を90Torr、スクリー回転数を60rpm、重合体溶液の供給速度を32kg/hに設定し重合体溶液の蒸発を実施した。重合体は排出機を通じ、φ4mmのダイスにてストランドとし、アルフローH50ES(主成分:エチレンビスステアリン酸アミド、日本油脂(株)製)の3%懸濁液で満たした水槽で冷却後、ペレタイザーにより円柱状のペレットを得た。このようにして目的のアクリル系ブロック共重合体前駆体2のペレットを作製した。

[0190] <前駆体2の酸無水物化反応>

上記で得られた前駆体2、100重量部に対して、酸トラップ剤としてハイドロタルサイトDHT-4A-2(協和化学工業(株)製)1重量部を配合し、ベント付二軸押出機(44mm、L/D=42.25)(日本製鋼所(株)製)を用い、150rpmの回転数、ホッパー設置部分のシリンダー温度を100℃とし、その他は全て260℃に温度設定で押出混練して、目的の酸無水物基およびカルボキシル基含有アクリル系ブロック共重合体(得

られたポリマーを以下「重合体2」と記載する)を得た。押出し時は、ベントロは塞いだ。また、この時、二軸押出機の先端に水中カットペレタイザー (GALA INDUSTRIES INC. 製CLS-6-8. 1 COMPACT LAB SYSTEM)を接続し、水中カットペレタイザーの循環水中に防着剤としてアルフローH-50ES (日本油脂株式会社製)を添加することで、防着性のない球形状のペレットを得た。

[0191] t-ブチルエステル部位の酸無水物基およびカルボキシル基への変換効率測定は、280℃熱分解反応によりt-ブチル基から発生するイソブチレン量を定量することにより行った。測定の結果、得られた樹脂の変換効率は95%以上であった。

[0192] (製造例3)

(MMA-co-EA)-b-(BA-co-GMA)-b-(MMA-co-EA)型アクリル系ブロック共重合体(以下「重合体3」と記載する)の合成

重合体3を得るために以下の操作を行なった。15Lの耐圧反応器内を窒素置換したのち、臭化銅6.45g(45ミリモル)、BA712g(5.6モル)およびGMA54g(0.38モル)を仕込み、攪拌を開始した。その後、開始剤2, 5-ジブロモアジピン酸ジエチル9.0g(25ミリモル)をアセトニトリル(窒素バブリングしたもの)67gに溶解させた溶液を仕込み、内溶液を75℃に昇温しつつ30分間攪拌した。内温が75℃に到達した時点で、配位子ペンタメチルジエチレントリアミン0.78g(4ミリモル)を加えてアクリル系重合体ブロックの重合を開始した。

[0193] 重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約0.2 mLを抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりBA、GMAの転化率を決定した。重合の際、ペンタメチルジエチレントリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。BAの転化率が96.0%、GMAの転化率が100%の時点で、MMA447g(4.5モル)、EA124g(1.24モル)、塩化銅4.45g(45ミリモル)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.78g(4ミリモル)およびトルエン(窒素バブリングしたもの)1059gを加えて、メタアクリル系重合体ブロックの重合を開始した。

[0194] アクリル系重合体ブロック重合時と同様にして、MMAの転化率を決定した。MMAを投入した時点でサンプリングを行い、これを基準としてMMAの転化率を決定した。MMAを投入後、内温を85℃に設定した。重合の際、ペンタメチルジエチレントリア

ミンを随時加えることで重合速度を制御した。MMAの転化率が90.0%の時点でトルエン1060gを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。

[0195] 得られた反応溶液にトルエンを加えて、重合体濃度が25重量%になるように希釈した。この溶液に p-トルエンスルホン酸一水和物15.4gを加えて室温で3時間攪拌し、析出した固形分を濾過で除いた。

[0196] 得られたポリマー溶液に吸着剤キョーワード500SH(協和化学(株)製)を18.5g加えて室温でさらに1時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的のアクリル系ブロック共重合体前駆体6を得た。

[0197] 得られたアクリル系ブロック共重合体重合体3のGPC分析を行なったところ、数平均分子量Mnは72992、分子量分布Mw/Mnは1.40であった。

[0198] (製造例4)

(MMA-co-BA)-b-BA-b-(MMA-co-BA)型アクリル系ブロック共重合体(以下重合体4と記載する)の合成

重合体4を得るために以下の操作を行なった。5Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅5.7g(40ミリモル)を量取り、アセトニトリル(窒素バブリングしたもの)59gを加えた。30分間70℃で加熱攪拌したのち、開始剤2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル8.0g(22ミリモル)およびBA671g(5.2モル)を加えた。85℃で加熱攪拌し、配位子ペンタメチルジエチレントリアミン0.69g(4.0ミリモル)を加えて重合を開始した。

[0199] 重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約0.2 mLを抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりBAの転化率を決定した。ペンタメチルジエチレントリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。BAの転化率が94.5%の時点で、MMA391g(3.9モル)、BA61g(0.47モル)、塩化銅4.0g(40ミリモル)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.69g(4.0ミリモル)およびトルエン(窒素バブリングしたもの)841gを加えた。同様にして、MMA、BAの転化率を決定した。MMAの転化率が90.5%、MMA/TBMA/BA添加直後のBA濃度を基準としたBAの転化率が67.1%の時点で、トルエン1500gを加え、水浴

で反応器を冷却して反応を終了させた。

[0200] 反応溶液をトルエン700gで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物16.0gを加えて室温で3時間攪拌し、析出した固形分を濾過で除いた。得られたポリマー溶液に吸着剤キョーワード500SH(協和化学(株)製)を16.0g加えて室温でさらに1時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的の重合体4を得た。

[0201] 得られた重合体2のGPC分析を行なったところ、数平均分子量Mnが62600、分子量分布Mw/Mnが1.44であった。

[0202] (製造例5)

(MMA-co-BA)-b-BA-b-(MMA-co-BA)型アクリル系ブロック共重合体(以下重合体5と略称する)の合成

重合体5を得るために以下の操作を行なった。

[0203] 5lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換したのち、臭化銅11.3g(78.5mmol)を量り取り、アセトニトリル(モレキュラーシーブス3Aで乾燥後窒素バブリングしたもの)180mLを加えた。5分間70℃で加熱攪拌したのち、再び室温に冷却し、開始剤2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル5.7g(15.7mmol)、アクリル酸-n-ブチル804.6g(900.0ml)を加えた。80℃で加熱攪拌し、配位子ペンタメチルジエチレントリアミン1.6ml(7.9mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から一定時間ごとに、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約0.2mlを抜き取り、サンプリング溶液のガスクロマトグラム分析によりアクリル酸ブチルの転化率を決定した。ペンタメチルジエチレントリアミンを随時加えることで重合速度を制御した。アクリル酸-n-ブチルの転化率が95%の時点で、メタアクリル酸メチル345.7g(369.3ml)、塩化銅7.8g(78.5mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン1.6ml(7.9mmol)、トルエン(モレキュラーシーブス3Aで乾燥後窒素バブリングしたもの)1107.9mlを加えた。同様にして、メタアクリル酸メチルの転化率を決定した。メタアクリル酸メチルの転化率が85%、アクリル-n-酸ブチルの転化率が98%の時点で、トルエン1500mlを加え、水浴で反応器を冷却して反応を終了させた。反応中常に重合溶液は緑色であった。

- [0204] 反応溶液をトルエン4000mLで希釈し、p-トルエンスルホン酸一水和物22.1gを加えて23℃で3時間攪拌した。析出した不溶部を桐山漏斗で濾過して除いたのち、ポリマー溶液に吸着剤キョーワード500SHを9.7g加えて23℃でさらに3時間攪拌した。桐山漏斗で吸着剤を濾過し、無色透明のポリマー溶液を得た。この溶液を乾燥させて溶剤および残存モノマーを除き、目的の重合体5を得た。
- [0205] 得られた重合体5のGPC分析を行なったところ、数平均分子量Mnが119200、分子量分布Mw/Mnが1.51であった。またNMRによる組成分析を行なったところ、BA/MMA=72/28(重量%)であった。
- [0206] (実施例1)
製造例1で得られた重合体1;100重量部(38g)に対し、エポキシ樹脂であるエポコート828(ジャパン エポキシ レジン(株)製)10重量部、カーボンブラック(旭カーボン(株)製、旭 #15)0.5重量部、irganox1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株))0.3重量部の割合で、100℃に設定したラボプラストミル50C150(ブレード形状:ローラー形R60 東洋精機(株)製)を用いて100rpmで15分間、熔融混練し、ブロック状サンプルを得た。
- [0207] 得られたサンプルを皮シボ金属板を用い、設定温度200℃で5分間熱プレス((株)神藤金属工業所製 圧縮成形機NSF-50))成形し、皮シボ模様が転写された厚さ1mmの評価用の成形体を得た。これらの成形体について、耐エタノール性、耐油性、ウレタン接着性、耐熱性試験を測定した。結果を表1に示す。また、上記で得られたブロック状サンプルを粉砕したパウダーにてパウダースラッシュ性試験を実施した。さらにパウダースラッシュ成形前のパウダーと成形後のシートを用いて不溶分率(重量%)を測定した。結果を表1に示す。
- [0208] (実施例2)
製造例2で得られた重合体2;100重量部(38g)に対し、エポキシ基含有化合物であるエピオールE-400(日本油脂(株)製)4.4重量部、カーボンブラック(旭カーボン(株)製、旭 #15)0.5重量部の割合で、100℃に設定したラボプラストミル50C150(ブレード形状:ローラー形R60 東洋精機(株)製)を用いて100rpmで15分間、熔融混練し、ブロック状サンプルを得た。

[0209] 得られたサンプルを、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

[0210] (実施例3)

実施例2のエピオールE-400(日本油脂(株)製)4.4重量部に替えてエピオールP-200(日本油脂(株)製)2.5重量部を用いた以外は実施例2と同様に操作を行なってブロック状サンプルを得、評価した。

[0211] (実施例4)

製造例3で得られた重合体3;100重量部(38g)に対し、水酸基含有化合物であるトリエチレングリコール(和光純薬工業製)2.0重量部、カーボンブラック(旭カーボン(株)製、旭#15)0.5重量部、irganox1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株))0.3重量部の割合で、100℃に設定したラボプラストミル50C150(ブレード形状:ローラー形R60 東洋精機(株)製)を用いて100rpmで15分間、熔融混練し、ブロック状サンプルを得た。

[0212] 得られたサンプルを、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

[0213] (比較例1)

製造例4で得られた重合体4;100重量部(38g)に対し、カーボンブラック(旭カーボン(株)製、旭#15)0.5重量部、irganox1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株))0.3重量部の割合で、190℃に設定したラボプラストミル50C150(ブレード形状:ローラー形R60 東洋精機(株)製)を用いて100rpmで15分間、熔融混練し、ブロック状サンプルを得た。

[0214] 得られたサンプルを実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。パウダースラッシュ成形性には優れるが、耐熱性が劣ることがわかる。

[0215] (比較例2)

比較例1の重合体4に替えて重合体5を用いた以外は比較例1と同様に操作を行ってブロック状サンプルを得、評価した。

[0216] 耐熱性には優れるが、パウダースラッシュ成形性が劣ることがわかる。

[0217] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
重合体1	100					
重合体2		100	100			
重合体3				100		
重合体4					100	
重合体5						100
エピコート828	10					
エピオールE-400		4.4				
エピオールP-200			2.5			
トリエチレングリコール				2		
旭#15	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
耐エタノール性	○	○	○	○	○	○
耐油性	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	×	○
ウレタン接着性	○	○	○	○	△	△
パウダースラッシュ性	○	○	○	○	○	×
成形前不溶分率(重量%)	0	-	-	-	0	0
成形後不溶分率(重量%)	64	-	-	-	0	0

前記表1(実施例1〜4および比較例1〜2)から明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、パウダースラッシュ成形性に優れる上に、得られた成形体の耐熱性は架橋反応(不溶分率増加)により、ブロック体だけのものに比べて向上していることがわかる。また、耐エタノール性や耐油性にも優れることがわかる。さらに得られたシートを自動車用表皮材として用いる場合、一般的に、基材として用いられているポリウレタン等に接着する必要があるが、良好に接着することがわかる。

産業上の利用可能性

- [0218] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物を成形して得られた成形体は、耐熱性、耐候性、耐薬品性、接着性、柔軟性、耐磨耗性等に優れることから、表皮材料、触感材料、外観材料、耐磨耗性材料、耐油性材料、制振材料、粘着材料のような目的を有する材料として、形状としてはシート、平板、フィルム、小型成型品、大型成型品その他任意の形状として、またパネル類、ハンドル類、グリップ類、スイッチ類のような部品として、さらにそれ以外にもシーリング部材として用いることができる。用途としては、特に制限されないが、自動車用、家庭用電気製品用、または事務用電気製品用が例示される。たとえば、自動車用表皮材料、自動車用触感材料、自動車用外観材料、自動車用パネル類、自動車用ハンドル類、自動車用グリップ類、自動車用スイッチ類として、また、家庭用または事務用電気製品用パネル類、家庭用または事務用電

気製品用スイッチ類などを例示することができる。この中でも、自動車内装用表皮に好適に使用される。

請求の範囲

- [1] メタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b)からなり、メタアクリル系重合体ブロック(a)およびアクリル系重合体ブロック(b)のうち少なくとも一方の重合体ブロックに官能基(X)を有するアクリル系ブロック共重合体(A)と、1分子中に少なくとも1.1個以上の官能基(Y)を含有する化合物(B)とからなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。
- [2] 官能基(X)が酸無水物基、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [3] 官能基(Y)が、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、酸無水物基、オキサゾリン基から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [4] 官能基(X)が酸無水物基および／またはカルボキシ基であり、官能基(Y)がエポキシ基であることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [5] 化合物(B)の沸点が200℃以上であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [6] 化合物(B)の重量平均分子量が50,000以下の重合体であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [7] アクリル系ブロック共重合体(A)が、メタアクリル系重合体を主成分とするメタアクリル系重合体ブロック(a)10～60重量%と、アクリル系重合体を主成分とするアクリル系重合体ブロック(b)90～40重量%からなることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [8] アクリル系重合体ブロック(b)が、アクリル酸-nブチル、アクリル酸エチルおよび、アクリル酸-2-メトキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%と、これらと共重合可能な他のアクリル酸エステルおよび／又は他のビニル系単量体50～0重量%からなることを特徴とする請求項1または7記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [9] アクリル系ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量が30,000～200,000であることを特徴とする請求項1から8のい

いずれかに記載のアクリル系ブロック共重合体組成物。

- [10] アクリル系ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.8以下であることを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [11] アクリル系ブロック共重合体(A)が、原子移動ラジカル重合により製造されたブロック共重合体であることを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [12] メタアクリル系重合体ブロック(a)のガラス転移温度が25〜130℃であることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [13] アクリル系ブロック共重合体(A)100重量部に対して、さらに充填剤を5〜200重量部添加することを特徴とする請求項1から12のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [14] アクリル系ブロック共重合体(A)100重量部に対して、さらに滑剤を0.1〜20重量部添加することを特徴とする請求項1から13のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [15] 請求項1から14のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とするパウダースラッシュ成形用熱可塑性エラストマー組成物。
- [16] 請求項1から14のいずれかに記載の組成物をパウダースラッシュ成形して成ることを特徴とする成形品。
- [17] 請求項1から14のいずれかに記載の組成物をパウダースラッシュ成形して成ることを特徴とする自動車内装用表皮。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G59/42, B29C41/18, B60R13/02//B29K21:00, B29L31:58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G59/00-59/72, B29C41/18, B60R13/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-60449 A (Kaneka Corp.), 26 February, 2002 (26.02.02), Full text (Family: none)	1-3, 5-14
X	WO 2002/92696 A1 (Kaneka Corp.), 21 November, 2002 (21.11.02), Full text & EP 1398353 A1	1-3, 5-14
A	JP 2000-169665 A (Kaneka Corp.), 20 June, 2000 (20.06.00), Full text (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2005 (08.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G59/42, B29C41/18, B60R13/02 // B29K21:00, B29L31:58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G59/00-59/72, B29C41/18, B60R13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-60449 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.02.26, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-14
X	WO 2002/92696 A1 (株式会社カネカ) 2002.11.21, 全文 & EP 1398353 A1	1-3, 5-14
A	J P 2000-169665 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.06.20, 全文 (ファミリーなし)	1-17

■ C欄の続きにも文献が列挙されている。

■ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9843